強磁場を利用した分散材配向複合めっき法の開発

山田 隆志¹ 浅井 滋生²

¹名古屋市工業研究所

²名古屋大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 10 (2001), pp. 910-915

© 2001 The Japan Institute of Metals

Development of a New Composite Plating Method Orienting Dispersed Materials by Use of a High Magnetic Field

Takashi Yamada¹ and Shigeo Asai²

¹Nagoya Municipal Industrial Research Institute, Nagoya 456-0058

²Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

For conventional composite platings, mechanical agitation has been indispensable. In this study, a new method of composite platings has been developed, where a high magnetic field is imposed in the direction parallel to an electrolytic current instead of mechanical agitation. The method provides a micro agitation in the vicinity of a plating surface. It is noticed that the micro agitation aligns particles to the magnetic field direction in a deposited film as well as homogenizing them. The mechanism of aligning particles is discussed, which is based on the generation of microscopic eddy motion around each particle due to the interaction of an imposed magnetic field and an electrolytic current distorted by the existence of non-conducting particles.

(Received May 14, 2001; Accepted August 8, 2001)

Keywords: composite plating, magnetic effect, high magnetic field, Lorenz force, eddy, particle orientation, alumina particle, Watt's type nickel bath

1. 緒 言

近年の超電導マグネットの進歩は、強磁場の入手を容易にし、材料分野において強磁場応用技術の急速な進展をもたらそうとしている。10 T (テスラ) 級の強磁場の適用を電気化学の分野に見ると、MHD 効果による電析表面の平滑化¹⁾、電極反応の促進²⁾、無電解電析におけるマイクロ MHD 効果³⁾、磁化力に基づく非磁性電析金属の結晶配向⁴⁾などが挙げられる。

一方、電気化学における代表的なプロセスの一つに電気めっきがある。めっきに対する皮膜機能の向上が求められる中で、複合めっき (分散めっき) は有力な表面高機能化法の一つとして重要性を増している⁵⁾。従来、複合めっきの実施に当たっては、主にめっき浴に添加した分散材を機械攪拌し、液中に分散材を懸濁させながらめっきを行う方法が採用されてきた。例えば Ni-P 皮膜中に微細な SiC 粒子を均一分散させて耐摩耗性を向上させた複合めっき皮膜が内燃機関の摺動面に適用されるなど⁶⁾、有効な表面改質法として実用化が進んでいる。

本報では、機械攪拌に代えて強磁場印加を行う、従来法とは異なるアプローチによる複合めっき法を提案し、これまでの方法では得ることのできない新奇な複合めっき皮膜の作製、あるいは、従来の皮膜機能の更なる向上を目指す。さらに、強磁場の下で発生する微小渦によって複合めっき皮膜が

形成される機構について理論的検討を加える。

2. 実 験 方 法

本実験ではニッケルめっき用のワット浴 (特級試薬の硫酸ニッケル 240 kg m⁻³、塩化ニッケル 45 kg m⁻³、ホウ酸 30 kg m⁻³ より成る) を用い、これに分散粒子として α -アルミナを添加した。アルミナ粒子は平均粒子径が 1 μ m と 5.5 μ m の二種類を用い、めっき浴へのアルミナ添加量は、めっき液 1 m³ 当たり 20 kg とした。陰極には 0.02 m $\times$ 0.02 m の銅板を、陽極には同じ形状の白金板を用いた。Fig. 1 に示すように電解用セルの中に陰極を水平に、これに対向させて陽極を設置した。その後、粒子を均一に分散させためっき液 1.0 $\times$ 10⁻⁴ m³ を電解セルに満たし、これを超電導マグネットの強磁場空間内に固定し、室温にてめっきを行った。その際、陰極に直交する向きに最大 7 T の磁場を印加しつつ、定電流電源にて 200~800 Am⁻² の直流電流を、全電気量が 1.44 $\times$ 10⁶ Cm⁻² となるまで通電し、めっき皮膜を得た。その間、比重約 4 のアルミナ粒子はめっき液中を沈降し、Fig. 1 に示すように水平な陰極基板上に堆積した。めっき終了後、試料を水洗、乾燥し、目視、光学顕微鏡および電子顕微鏡 (SEM) を用いてめっきの表面性状、皮膜断面および表面におけるアルミナ粒子の分布状態を観察した。

Fig. 1 Schematic diagram of composite electrodeposition cell.

3. 実験結果

1 μm のアルミナ粒子を用い 800 Am^{-2} の電流密度の下で印加磁場強度を変えて得ためっき皮膜の表面性状を Fig. 2 に示す。磁場無印加の場合には表面全体にわたり黒っぽい焦げが生じ、めっき不良となったが、2 T の場合には中心部で一部ざらついた面となり、7 T の場合には無光沢で平滑な良好な面が得られた。

上記めっき皮膜の断面を顕微鏡により観察した結果を Fig. 3 に示す。磁場無印加の場合は凹凸の激しい表面となっており、めっき層と素地の銅基板との間に空隙が観察される。めっき終了直後にはこの空隙内はアルミナ粒子が堆積していたが、ニッケル・マトリックスによって固定されていなかったために、その後欠落したと考えられる。これに対し、2 T の場合はめっき皮膜内の大部分で粒子が均一に分布しているものの、矢印で示すように、一部に粒子が凝集したままニッケル・マトリックスに取り込まれた箇所が観察された。一方、7 T の場合には平滑な表面となり、アルミナ粒子がめっき皮膜全体にわたってほぼ均一に分布・析出した。

同じサイズのアルミナ粒子を用い、磁場と電流の値を変化させてめっきを行い、得られた皮膜の表面性状と磁場強度および電流密度との関係を Fig. 4 に示す。図中の実線より上側における白抜きの丸印で示した領域では表面性状の良好なめっきとなった。以上、皮膜の表面および断面の観察結果から、めっき皮膜を形成する際に、電解電流と平行にある強度以上の磁場印加を行えば、機械的攪拌を行わなくても複合めっき皮膜を得ることが可能と判明した。

次に、粒子径を 5.5 μm に変え、その他は前述した 1 μm 径の場合と同様の条件で複合めっきを行った。磁場強度と通電電流密度がそれぞれ 7 T と 800 Am^{-2} の下で得られためっき皮膜内の粒子分布状態を Fig. 5 に示す。皮膜内での粒子分布状態は 1 μm 径の場合とは大きな差異が認められた。すなわち、径が 1 μm の分散粒子は皮膜中にランダムに分布

Fig. 2 Surface aspect of composite platings obtained under the condition of particle diameter: 1 μm , electrolytic current density: 800 Am^{-2} , and applied magnetic flux density: (a) 0 T, (b) 2 T, (c) 7 T.

したのに対し、5.5 μm 径の粒子の場合はめっき基板に対して垂直に粒子列をなし、比較的等間隔にならんでいる部分と複数の列が密集している箇所とが観察された。このように、分散粒子径を変えることにより粒子分布状態が異なる結果となったが、これはめっき皮膜内における粒子分布制御の可能性を示唆している。

4. 考察

めっきを行う際に電解電流と磁場が互いに直交するように

Fig. 3 Cross-sectional aspect of composite platings obtained under the condition of particle diameter: $1\ \mu\text{m}$, electrolytic current density: $800\ \text{A m}^{-2}$, and applied magnetic flux density: (a) 0 T, (b) 2 T, (c) 7 T.

Fig. 4 Evaluation of surface quality in a plane of electrolytic current and magnetic flux density.

Fig. 5 Cross-sectional aspect of a composite plating obtained under the condition of particle diameter: $5.5\ \mu\text{m}$, electrolytic current density: $800\ \text{A m}^{-2}$, and applied magnetic flux density: 7 T.

印加された場合にはローレンツ力が発生し、めっき液を流動させる結果、金属イオンの陰極表面への移動が促進され、表面の平滑化に寄与するとともに、限界電流密度を増大させる効果が知られている^{7,8)}。しかし、これら従来の研究は、電流と磁場が平行となるように印加した本めっき法とは本質的に異なっている。さて Fig. 4 において、高電流密度側(約 $500\ \text{A m}^{-2}$ 以上)ではめっきの良否は破線で示す $|j| \times |B|$ (電解電流密度および印加磁場強度のスカラー積) $= 1.7 \times 10^3\ \text{Nm}^{-3}$ の直線で整理されるが、電流密度を小さくするに従い直線から外れてくることが認められる。この実験結果は以下のように説明できる。磁場無印加の場合 Fig. 3 に示した通り、銅基板とめっき金属との間に粒子が存在したと思われる空隙が存在し、その表面には局所的に過剰電流が流れたために生じたと思われる焦げが観察された。これは、陰極上に堆積したアルミナ粒子が障害となり陰極へのニッケルイオンの移動が妨げられたためである。これに対し、 $|j| \times |B|$ の値が一定値 $1.7 \times 10^3\ \text{Nm}^{-3}$ 以上になるように磁場を印加すれば、良好な複合めっき皮膜が得られたことから、ローレンツ力が何らかの形でアルミナ粒子に作用し、イオンの陰極への移動を可能とするよう粒子-陰極間に間隙を生じさせたと推察できる。この考えに従って、 $|j| \times |B|$ の変化に伴う陰極面上のアルミナ粒子の挙動の変化を模式的に示すなら Fig. 6 のようになる。すなわち、 $|j| \times |B|$ の値が臨界値 $1.7 \times 10^3\ \text{Nm}^{-3}$ に比べて極めて小さい時には Fig. 6 () に示すように、ローレンツ力は陰極面上に存在するアルミナ粒子の動きに影響を及ぼすことなく、磁場無印加の場合と同様陰極は粒子に覆われたままで、電解電流はほとんど流れない。 $|j| \times |B|$ が臨界値 $(|j| \times |B|)^*$ に近づくにつれて粒子に作用するローレンツ力の影響が現れ始め、Fig. 6 () に示すように陰極上で局所的あるいは散発的に粒子に乱れが生じ、その箇所でのみ電流が流れる。さらに $|j| \times |B|$ が増加して $(|j| \times |B|)^*$ に達するかそれ以上になると、Fig. 6 () のように陰極面全体にわたって継続的な粒子の攪乱が生じ、電解電流はその粒子の間隙を流れて、陰極へのニッケル・イオンの移動は円滑に行われる。以上の関係は、 $|j| \times |B|$ を横軸に陰極でのニッケル・イオンの移動速度を縦軸にとると Fig. 7 で示す曲線で表される。すなわち、 $|j| \times |B|$ が $(|j| \times |B|)^*$ を大きく下回る場合は移動速度はほぼゼロで推移する。 $|j| \times |B|$ が増加するに従い、 $(|j| \times |B|)^*$ の手前(図中 a 点)で立ち上がり、 $(|j| \times |B|)^*$ に達すると急激に移動速度は増大

Fig. 6 Schematic diagram of particles alignment depending on a value of $|j| \times |B|$.

Fig. 7 Relationships between $|j| \times |B|$ and mass transfer rate and between $|j| \times |B|$ and reaction rate.

し、その後はほぼ一定の値で推移すると考えられる。ところで、Fig. 7 の縦軸にニッケル・イオンの還元反応速度をとると、電流密度を一定に固定し磁場強度を増大させることは、図中に示す横軸に平行な直線 $j = j_1$ あるいは $j = j_2$ の上を左から右に移動することになる。 $j = j_1$ の高電流密度で電解を行った場合を考えると、図に示す直線上の c 点より左側の比較的印加磁場強度が小さい範囲では、ニッケル・イオンの移動速度は反応速度を下回っており、還元により消費される量を賄うことができない。そのため、定電流電源により設定された電解電流を通電しようと過剰電圧が加わり、めっき不良となる。磁場強度を増加させ、臨界値 $(|j| \times |B|)^*$ に相当する磁場が印加されると両者の速度曲線は交わる(図中 c 点)。この時点で供給および反応速度とがバランスし、さらにそれ以上の強度の磁場を印加すればニッケル・イオンの供給は十分

Fig. 8 Schematic view of electrolytic current distribution in the vicinity of a particle.

Fig. 9 Schematic view showing a principle to generate eddy motion in the vicinity of a particle due to the interaction of a magnetic field and a distorted electrolytic current.

であるので良好なめっきが得られる。一方、低電流密度側に相当する $j = j_2$ で電解を行った場合には、図に示すように $(|j| \times |B|)^*$ の手前の移動速度の立ち上がり区間の b 点で両者はバランスする。これがめっき良否の境界となる。このようにして、高電流密度側と低電流密度側とでめっき良否の条件が異なると推察される。

次に、上述したアルミナ粒子に働く力についてミクロ的な視点から考察を進める。電流は陽極から陰極に向かってほぼ一様に流れるが、絶縁体であるアルミナ粒子近傍では曲折する。粒子が球体であると仮定した場合、陰極上に存在する粒子周辺の電流分布は Fig. 8 に模式的に示すようになる。ここで、Fig. 9 に示すように、鉛直方向に z 軸を持つ円筒座標をとり、粒子の中心にその原点をとると、電流の曲折により半径方向に流れる電流成分 j_r が生ずることになる。磁場 B は鉛直方向に印加されているので、 j_r との相互作用によって粒子を中心とする円周方向のローレンツ力 $F (= |j_r| \times |B|)$ が発生する。この力がめっき液に作用してそれぞれの粒子を中心とする渦が生ずると考えられる。ここで、めっき液中を

Fig. 10 Surface aspect of a composite plating obtained under the condition of particle diameter: $5.5\ \mu\text{m}$, electrolytic current density: $200\ \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, and applied magnetic flux density: $7\ \text{T}$.

浮遊している粒子に対しては、Fig. 9 の粒子上側の電流とちょうど対称となる電流の分布がその下側に現れ⁹⁾、渦は上下逆回転となり互いに打ち消す。ところが、陰極基板上に存在する粒子の場合、渦の上下の対称性が崩れ、粒子の近傍に微視的な渦を伴う液の流動が生じることになる。この渦の抗力によって隣接し合う粒子に揺動が生じ、これに伴いニッケルイオンの陰極表面への移動が促進され、陰極表面と接している粒子を取り込みながらマトリックス金属として析出する。その結果、粒子をその中に分散する複合めっき皮膜が形成されたと推察される。このような機構に基づいてニッケルイオンが陰極表面へ到達すると考えるなら、その移動速度は渦の強さに依存し、さらにはローレンツ力 F に依存することになる。また、 j_r は電解電流密度と共に増加する、すなわち、 $|j_r| \propto |j|$ の関係が成り立つことを考慮に入れば、Fig. 6 で示した $|j| \times |B|$ の値と陰極面上のアルミナ粒子の挙動の関係が理解される。以上は粒子が球体と仮定して議論を進めたが、現実の粒子は不規則な形状である。その場合には、粒子近傍における電流分布は Fig. 8 に示すような対称性を失い、複雑なものとなる。しかし、粒子の形状がどのようなものであれ、電解電流はこの粒子を避けて流れる結果、Fig. 9 と同様に電流の半径方向成分が現れ、これにより円周方向のローレンツ力が発生する。粒子が球形でない場合、この他に円周方向の電流成分が現れ、その結果半径方向のローレンツ力が粒子近傍の液に作用する。結局、前者の液の回転運動に後者の半径方向の運動が加わり、非対称の渦となると考えられる。しかし、たとえそのような渦が発生するとしても、先に示した陰極上での微小渦形成に基づく粒子分散の説明は適用できると考えられる。

$5.5\ \mu\text{m}$ のアルミナ分散粒子を用い、電解電流密度、印加磁束密度がそれぞれ $200\ \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $7\ \text{T}$ の条件で得られた複合めっき表面の SEM 写真を Fig. 10 に示す。めっき表面の大部分においてアルミナ粒子はランダムに分布しているが、一部に小さな円を囲むかたちでマトリックスのニッケル中にアルミナ粒子が取り込まれ、その円の中央において凸状にニッ

Fig. 11 Schematic view showing a principle to generate eddy motion in the vicinity of protrusion on the surface of an electrodeposit.

ケルが析出している箇所が見つかった。このように析出した場合、Fig. 11 に示すように凸部先端に電解電流が集中する。その結果、 z 軸に平行に流れてきた電流に凸部近傍で半径方向の成分が現れ、この箇所では微小渦が発生すると考えられる。その発生機構は、粒子近傍に渦が生ずる際に説明したメカニズムと同様である。ところで、このとき現れる半径方向の電流成分の向きは、Fig. 11 に示されるように粒子近傍の場合とは逆に内向き (z 軸に向かう方向) であり、発生する渦は逆回転になると考えられる。回転方向についてここでは問題にしないが、何れの向きの回転であるにせよ、陰極上の凸部近傍に生じた微小渦によりめっき表面における円環状のアルミナ粒子の分布がもたらされたと考えられる。青柿¹⁰⁾ は白金円板表面に垂直に強磁場を印加しつつ銅の無電解めっきを行うと、 $50\sim 100\ \mu\text{m}$ 程度の渦が形成されると報告している。一方、Fig. 10 のアルミナ粒子によって形成される円環の直径は $70\ \mu\text{m}$ 程であり、青柿が見出した渦に類似するものであると思われる。

渦発生が前述したアルミナ粒子近傍に現れる電解電流の乱れに起因するとすれば、粒子径が大きい場合ほど曲折する電流は相対的に大きくなり、発生する渦は強くなると予想される。粒子径が $5.5\ \mu\text{m}$ の場合には比較的強い渦が生じ、この渦に巻き込まれつつニッケルの析出が進行した結果、Fig. 5 に見るように粒子が列状にならんで析出したと推察されるが、その詳細な機構については不明である。一方、前述した陰極表面の凹凸、あるいは、ニッケル電析の副反応として発生する水素の気泡などによっても電流分布の不均一性がもたらされるため、分散粒子による場合と同様の機構で渦が生ずることになる。 $1\ \mu\text{m}$ と粒子径が小さい場合には粒子近傍に現れる渦は比較的弱く、陰極全域が渦の発生場所となったため、粒子が皮膜中にランダムに分布したと考えることができる。

5. 結 言

従来の機械攪拌に代わる、強磁場印加による新たな複合めっき法を開発した。その特徴は以下のようにまとめられる。

(1) 電解電流と平行に磁場印加を行う場合においても、磁場強度が高い場合には機械的な攪拌は不要となる。

(2) 良好な複合めっき皮膜を形成させるためには、ある限界強度以上の磁場が必要であり、その磁場強度の下限値は電解電流密度の大きさに依存する。

(3) 粒径に応じた電流密度と磁場強度を選択することにより、めっき膜内の粒子分布形態を制御できる。

強磁場を利用した本複合めっき法は、従来法と同様に粒子をめっき皮膜中に均一分散させることに加え、粒径によっては、従来成し得なかった分散粒子の皮膜厚さ方向へ配向が可能となる。これにより、めっき皮膜に異方性を付与し、機械的、電氣的、熱的、あるいは磁氣的な特性をより有効に引き出すことができる。この特長を活かした応用例としては、一つに電気接点めっきが挙げらる。適切なめっき金属と粒子を選択し、これに本複合めっき法を適用して分散粒子を配向さ

せることで、高い導電性を保持しつつ優れた耐摩耗性を有する皮膜の作製が可能となろう。

本研究の一部は、(財)内藤科学技術振興財団の助成金を受けて行われたことを記し、ここに謝意を表します。

文 献

- 1) R. Aogaki: Chemical Industry **48**(1997) 788-793.
- 2) R. Aogaki: Electrochemistry **67**(1999) 175-179.
- 3) I. Mogi: Electrochemistry **67**(1999) 187-191.
- 4) T. Taniguchi, K. Sassa, T. Yamada and S. Asai: Mater. Trans. **41**(2000) 981-984.
- 5) N. Furukawa: J. Surface Finishing Society of Japan **51**(2000) 1056-1061.
- 6) S. Ishimori, M. Shimizu, S. Honda, S. Otsuka and M. Toyoda: J. Metal Finishing Society of Japan **28**(1977) 508-512.
- 7) T. Yamashita and N. Haga: J. Metal Finishing Society of Japan **39**(1988) 94-96.
- 8) A. Chiba, K. Ogura, T. Ogawa and Y. Yamashita: J. Metal Finishing Society of Japan **39**(1988) 724-729.
- 9) D. Leenov and A. Kolin: J. Chem. Phys. **22**(1954) 683-688.
- 10) R. Aogaki: J. Surface Science Society of Japan **20**(1999) 752-757.